

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-041104

(43)Date of publication of application : 21.02.1991

(51)Int.Cl.

C08F 2/32
 C08F 2/00
 // C08F220/06
 C08F220/34
 C08F220/38
 C08F220/58
 C08F220/58
 C08F299/02

(21)Application number : 01-175599

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1989

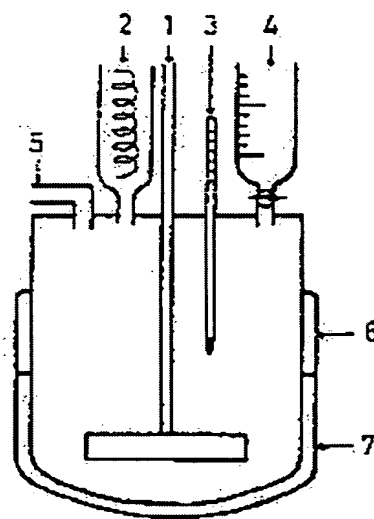
(72)Inventor : NAGASUNA KINYA
 IRIE YOSHIO
 FUJIWARA TERUAKI

(54) PRODUCTION OF HYDROPHILIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hydrophilic polymer while suppressing the deposition of a hydrated gel of the polymer on the inside wall of a reactor by using a reactor of a special structure and subjecting a monomer component to reversed phase suspension or emulsion polymerization in the reactor.

CONSTITUTION: The total surface roughness (Rmax) of a rotary agitating blade 1 and the plane of repeated contact of suspension (emulsion) and vapor with the inside wall of a reactor at least having a cooling jacket 6 on the rear of that plane and a heating jacket 7 below it is adjusted to $3\mu\text{m}$ or below. Then the reactor is charged with an aqueous solution of a concentration $\geq 10\text{wt.}\%$ containing a monomer [e.g. (meth)acrylic acid] and $0.001\text{--}50\text{wt.}\%$ crosslinking monomer having at least two polymerizable double bonds in the molecule (e.g. ethylene glycol), $0.05\text{--}30\text{wt.}\%$ dispersant of an HLB of 2-14 (e.g. sorbitan fatty acid ester), an inert hydrophobic organic solvent (e.g. toluene) and a polymerization initiator to conduct reversed phase suspension or emulsion polymerization while passing cooling water at 60°C or below through the jacket 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-41104

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 2/32
2/00

識別記号

MCC
MDB

庁内整理番号

7107-4 J
7107-4 J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全10頁)

⑮ 発明の名称 親水性重合体の製造方法

⑯ 特 願 平1-175599

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

⑱ 発 明 者	長 砂 欣 也	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1	日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内
⑱ 発 明 者	入 江 好 夫	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1	日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内
⑱ 発 明 者	藤 原 晃 明	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1	日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内
⑲ 出 願 人	日本触媒化学工業株式会社	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号	

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

親水性重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 回転攪拌翼を備えた反応容器中、単量体成分の水溶液を、分散剤の存在下重合不活性な疎水性有機溶剤中に分散し、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により親水性重合体を製造するに際し、該反応容器の内壁のうち、少なくとも懸濁(乳化)液と気体とによる反復くり返し接触面を、R...で表わされる表面粗さを3 μ m以下に調整し、且つ少なくとも当該反復くり返し接触面を裏面から60℃以下の温度の冷却水によって冷却しておくことを特徴とする親水性重合体の製造方法。

2. 回転攪拌翼の表面及び反応容器の内壁がステンレス鋼又はステンレス鋼物で形成されたものである請求項1に記載の方法。

3. 表面粗さが0.5 μ m以下に調整された請求項1又は2に記載の製造方法。

4. 表面粗さが0.1 μ m以下に調整された請

求項1又は2に記載の製造方法。

5. 表面粗さの調整が浸漬電解研磨によって行なわれたものである請求項3又は4に記載の製造方法。

6. 表面粗さの調整が電解複合研磨によって行なわれたものである請求項3又は4に記載の製造方法。

7. 表面粗さの調整が反応容器内壁の全面にほどこされてなる請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. 表面粗さの調整が更に回転攪拌翼の全表面にほどこされてなる請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

9. 単量体成分が、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、これら不飽和酸の塩、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびその4級化物、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドからな

る群より選ばれる1種又は2種以上の単量体(A)と分子内に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)とからなり、該単量体(A)に対して該単量体(B)が0.001~50モル%の比率である請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法。

10. 重合初期における単量体成分の水溶液の濃度が10重量%~飽和濃度である請求項1~9のいずれか1項に記載の製造方法。

11. 冷却水温が50℃以下である請求項1~10のいずれか1項に記載の製造方法。

12. 冷却水温が40℃以下である請求項11に記載の製造方法。

13. 分散剤がHLB2~14の非イオン系界面活性剤である請求項1~13のいずれか1項に記載の製造方法。

14. 分散剤がソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテルからなる群から選ばれる1種又は2種以

上のものである請求項14に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は親水性重合体、特に水膨潤性である吸水性重合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、親水性重合体を製造する際に反応容器内に親水性重合体の含水ゲル状物が付着しにくく、従って親水性重合体を安定に生産性良く製造できる方法に関する。

〔従来の技術および本発明が解決しようとする問題点〕

従来、アクリル酸又はその塩などを主成分とする架橋重合体は、紙おむつ、衛生用品、農園芸用土壌改良剤、脱水剤などの広い用途に利用されている。

これらの架橋重合体の製法の1つとして、単量体水溶液を疎水性有機溶剤中に懸濁又は乳化して行なう、いわゆる逆相懸濁重合や逆相乳化重合が知られている。

しかしながら、従来の製造方法においては、重合の過程において、付着性のある含水ゲル状物が反応容器側壁に付着して収率が低下すると共に反応容器から親水性重合体を取り出す時の作業性の低下を招いている。更に、反応回数を重ねるに従ってこの様な重合体付着物が成長して行き、定期的な洗浄作業を必要とし、これが親水性重合体の生産性を著しく低下させている。そしてこの様なトラブルは、反応容器の内壁のうちの懸濁(乳化)液と主として不活性ガスである気体によって反復してくり返し接触される面において特に顕著である。

上記問題を解決するために、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により親水性重合体を得る際に特定の分散剤を用いる方法が多数提案されている。(特開昭57-74309号公報、特開昭61-231003号公報、特開昭61-231004号公報等)しかしこのような分散剤の選択による方法は、含水ゲル状物の付着はある程度改善されるものの、同じ反応容器を連続使用するにつれや

はり側壁での付着物の成長がocこり、その結果反応容器内の液の流動状態が変化し、粒径分布や粒子の2次凝集量に変化を与える等、連続生産を行なう上でまだまだ満足すべき結果は得られないのが実情である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、上記問題点は本発明の提供する親水性重合体の製造方法によって一挙に解決されるに至った。

すなわち、本発明は、

回転攪拌翼を備えた反応容器中、単量体成分の水溶液を、分散剤の存在下重合不活性な疎水性有機溶剤中に分散し、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により親水性重合体を製造するに際し、該反応容器の内壁のうち少なくとも懸濁(乳化)液と気体とによる反復くり返し接触面(以下、単に反復くり返し接触面という。)をR...で表わされる表面粗さを3μm以下に調整し、且つ少なくとも当該くり返し接触面を裏面から60℃以下の温度の冷却水によって常に冷却しておくことを特徴と

する親水性重合体の製造方法に関するものである。尚、上記懸濁（乳化）液とは単量体成分の水溶液又はその重合反応生成物が疎水性有機溶剤中に懸濁状（又は乳化状）に分散してなる液状物を指すものである。該液状物を以下懸濁液と総称する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる反応容器は回転攪拌翼を有するものであればその形状は特に制限なく、且つ内壁のうちの少なくとも反復くり返し接触面が、 R_{\dots} で表わされる表面粗さが $3\mu m$ 以下に調整され、且つ少なくとも当該反復くり返し接触面の裏面に冷却装置を備えてなるものである。本発明における反復くり返し接触面とは、重合時の攪拌操作に伴う懸濁液の上下運動に起因して、該懸濁液と、主として不活性ガスである気体とにより、交互にくり返して接触される面であり、攪拌機による撹動等による付着物除去の為の物理的力の及ばない面を指すものであり、通常付着物が最も多量に発生する場所をさす。この様な反復くり返し

接触面は一般的には懸濁液と気体との界面近傍部分であるが、反応物の性状及び形態や攪拌条件によって異なり、場合によっては反応容器の全内壁のうちの過半に及ぶ事もある。従って反復くり返し接触面は、反応物の性状、形態及び攪拌条件等を考慮して決定されるべきものである。

しかして、本発明の製造方法に用いる反応容器は該反応容器の内壁のうちの少なくとも懸濁液と気体とによる反復くり返し接触面が前記規定の表面粗さに調整され、且つ少なくとも当該接触面の裏面が冷却できる様な構造（以下、冷却構造という。）を有してなる事を必須の要件とするものであり、場合によっては、該表面粗さの調整は懸濁液による接触面全面であってもよく、更に反応容器の内壁の全面であってもよい。一方、親水性重合体を製造する過程において懸濁液には加熱操作を必要とするので、当該接触面より下部には重合反応の進行に充分な熱量を供給しうる加熱装置を設置しなければならず、従って冷却構造は最大であっても加熱装置の設置面を除く全面としなければ

ばならない。

反応容器の裏面に冷却構造を具備せしめるには種々の方法によることができ、例えば水の散布装置、一定流量で注排水できるジャケット及びラセン状管を挙げることができる。更に懸濁物の付着性が大きく攪拌機への付着も顕著な場合は回転攪拌翼の表面も冷却水によって内部から冷却できる様に、該回転攪拌翼の内部に冷却水用通路を設置して回転攪拌翼自体も冷却構造を具備せしめてもよい。

本発明において反応容器の内壁のうちの少なくとも反復くり返し接触面は R_{\dots} で表わされる表面粗さが $3\mu m$ 以下であることが必要である。ここで言う表面粗さ R_{\dots} とは JIS B 0601 で規定された R_{\dots} を指すものである。 R_{\dots} が $3\mu m$ を超える場合は顕著な付着物の防止効果が得られない。特に顕著な付着物防止効果は R_{\dots} を $0.5\mu m$ 以下、より好ましくは $0.1\mu m$ 以下とすることにより達成できる。 R_{\dots} を $3\mu m$ 以下に調整するのは、バフ研磨法によって可能であり、

さらに R_{\dots} を小さくして平滑な表面にするためにバフ研磨後、浸漬電解研磨又は電解複合研磨することが好ましい。この様な表面粗さの調整は反応容器のうちの少なくとも反復くり返し接触面に対してなされていなければならないが、必要であれば該反復くり返し接触面以外の面や回転攪拌翼の表面も前記規定の表面粗さに調整するか又はフッ素樹脂コーティングする等の適当な調整が施されていても良い。但し耐久性の面からは前記規定の表面粗さの調整が反応容器の全内壁への付着を防止するために内壁の全面になされているのが好ましく、付着性の顕著な反応物にあっては更に回転攪拌翼の表面もなされているのがより好ましい。

本発明に用いる反応容器は前記で詳述した如き表面粗さと裏面の冷却構造を有してなるものであり、該表面粗さと該裏面冷却構造とが重合過程における含水ゲル状物の壁面への付着防止に著しい相乗効果を発揮するものであり、該表面粗さと該裏面冷却構造のいずれか一方でも欠く場合は満足

な結果は得られない。

本発明に用いる反応容器の具体的態様は第1図に示した如くである。

かくして本発明の製造方法は、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により親水性重合体となる単量体を上記で詳細に説明した反応容器を用いて重合するに当たり、反応容器のうちの少なくとも前記規定の反復くり返し接触面を裏面から60℃以下の温度の冷却水により冷却しながら周知の手順で重合反応して親水性重合体とすることによって達成される。付着物の防止効果をより効果的に発現させるためには、裏面からの冷却を当該反復くり返し接触面を含めて反応容器の上方部全域とするのが好ましい。更に回転攪拌翼への付着も認められる場合は該回転攪拌翼の内部に設置した冷却水用通路に60℃以下の冷却水を通して、該回転攪拌翼の表面を内部から冷却してもよい。

冷却水の温度が60℃を超えると付着物の十分な防止効果が得られなくなる。冷却水の温度は低い程効果が大きく、好ましくは50℃以下、より

好ましくは40℃以下、更に好ましくは30℃以下である。冷却水による冷却は重合反応開始から重合反応終了に至る間のうち付着性が最も顕著になる時期としなければならない。この時期は単量体成分の組成により異なる。但し、より高い効果と作業のはん雑性を考慮すれば反応開始から重合反応終了に至る全期間とするのが好ましく、重合反応終了後の親水性重合体の懸濁液を取り出す作業時も尚冷却されている事が好ましい。

本発明で用いられる反応容器は、重合中ラジカル重合反応に対して不活性な雰囲気を保つ様に不活性ガス導入装置が設置されている事が好ましい。重合中、重合反応熱のために蒸発する水分を凝縮するため還流冷却器を反応容器上部に設けてもよく、あるいは不活性ガスを重合容器内に導入して水分を系外に放出する様にしてもよい。

本発明で用いられる単量体成分は、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により水溶性もしくは水膨潤性重合体となるものであるが、特に水膨潤性重合体となるものが好適である。水膨潤性重合体は架

橋構造を有するものであり、架橋構造としては水溶性単量体(A)と分子内に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)との共重合による架橋構造や単量体のもつ官能基と反応しうる反応性官能基を2個以上有する反応性架橋剤(C)との反応による架橋構造が挙げられ、デンプン、セルロース、ポリビニルアルコール等の親水性高分子の存在下で水溶性単量体を水溶液重合することによって重合と同時にグラフト結合やコンプレックスを形成することによる架橋構造でもよい。

本発明における水溶性単量体(A)としては、たとえば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等の如きアニオン性単量体やその塩；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、

N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの如きカチオン性単量体やその4級化物；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の如きノニオン性親水基含有単量体等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

本発明に用いる分子内に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)の例としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のジ(メタ)アクリレート；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペ

ンタエリスリトール等のトリ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、多価金属のポリ(メタ)アクリル酸塩等が例示され、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。また、単量体のもつ官能基と反応しうる2個以上の反応性官能基をもつ反応性架橋剤(C)としては、例えば水溶性単量体(A)がカルボキシル(カルボキシレート)基を有する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロ

ールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の如き多価グリシジル化合物類；2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア等の如き多価アジリジン類；エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の如き多価アミン類；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の如き多価イソシアネート

類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の如き多価金属塩類などが好適である。

上記単量体成分のなかでも水膨潤性重合体を得るためには、水溶性単量体(A)としては(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、これら不飽和酸の塩、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびその4級化物、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリルアミドを用いるのが好ましく、これらのうちから選ばれる1種又は2種以上の水溶性単量体(A)と分子内に重合性二重結合を2個以上有する架橋性単量体(B)とを該水溶性単量体(A)に対して架橋性単量体(B)が0.001~50モル%となる比率で用いた単量体成分が特に好ましいものである。架橋性単量体(B)としては前記架橋性単量体の中から1種又は2種を用いることができ

る。この際架橋性単量体(B)の使用量が水溶性単量体(A)に対して0.001モル%未満であれば得られる水膨潤性重合体が柔らかく粘着性を有するため、機械的な剪断力を受けても粘着しあって塊状となり細分化されにくい。また50モル%を超える場合には得られる水膨潤性重合体の吸水性やイオン交換能が低くなる。

本発明の逆相懸濁重合又は逆相乳化重合を行なう際に使用される分散剤は特に制限されず、例えばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤、セルロースエステル、セルロースエーテル等の繊維素誘導体、 α -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体又はそれらの誘導体等のカルボキシル基含有高分子等をあげることができる。

これらのうち、好ましくはHLB2~14の非

イオン系界面活性剤さらに好ましくはHLB2～14のソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルであり、これらの1種又は2種以上を併用して用いてもよい。その使用量は重合条件によっても異なるが、一般に単量体成分に対し0.05～30重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

本発明に使用する疎水性有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン、ジプロモベンゼン、テトラクロロエチレン、パークロロエチレン、四塩化炭素、メチレンクロライド、流動パラフィン、ケロシン、鉱油、動植物油等があげられ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用できる。特に好ましくはn-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、流動パラフィン、ケロシンである。疎水性

エート、セブチルパーオキシビバレート等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

これらの重合開始剤は通常単量体に対して0.001～5モル%程度であり、開始剤の種類、重合条件によりその最適量が決定される。

かくして得られる親水性重合体の懸濁液又は乳化液は、このままで吸収剤、保水剤、凝集剤、分散剤、増粘剤、吸着剤などとして用いることもできるが、分離・乾燥工程を経て大部分の疎水性有機溶剤および水を除去するのが好ましい。この分離・乾燥工程の具体的方法としては、水と疎水性有機溶剤とを共沸で留去する方法や、親水性重合体が水膨潤性重合体の場合は、その含水ゲル状重合体を濾過した後、通常の熱風乾燥器、減圧乾燥器や流動床乾燥器等により乾燥する方法等がある。このように乾燥して得られた親水性重合体は紙おむつ等衛生材料等の吸収剤、農園芸用等の保水剤、イオン交換樹脂、乾燥剤、止水剤、凝集剤

有機溶剤と単量体水溶液の比率は重合熱の除去、温度のコントロール又は分散液の安定性の点から一般に1:1～4:1が適当である。

本発明で単量体成分を逆相懸濁重合又は逆相乳化重合するための重合開始剤は、公知のものが使用できる。例えば逆相懸濁重合を行なう場合の重合開始剤は水溶性のものであり、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、セブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩等のアゾ化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は2種以上混合して使用することも可能であり、更には亜硫酸塩、L-アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤を用いてもよい。

又は逆相乳化重合を行なう場合の重合開始剤は油溶性のものであり、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、セブチルパーオキシベンゾ

、分散剤、増粘剤等に有効なものである。

〔発明の効果〕

本発明の製造方法によれば、重合反応に用いる反応容器の内壁が特定の表面状態に調整されていると共に裏面から冷却されている為に、表面状態の調整と裏面からの冷却とが反応容器内壁への反応物の付着防止に著しい相乗効果を発揮する。従って、反応回数を重ねても反応容器の実質有効容積の低下がほとんど無く、定期的な洗浄作業を著しく低減することができる。よって、本発明の製造方法によれば、逆相懸濁重合や逆相乳化重合による親水性重合体の生産性を大幅に向上させる事ができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

実施例1

外側に冷却構造としての冷却水用ジャケットと

その下部に位置する加熱用ジャケットを有し、攪拌翼、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた内径280mm、内容積20ℓのステンレス製鋼製反応容器の内壁の全面を日立造船式電解複合研磨により、表面粗さR_{max}を0.1μmに調整した。(第1図参照)

この反応容器にシクロヘキサン10ℓおよび分散剤としてのソルビタンモノステアレート(HLB=4.7)30gを仕込み、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を除去した。一方、別のフラスコ中でアクリル酸ナトリウム846g、アクリル酸216gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.555gをイオン交換水1970gに溶解し、単量体濃度35重量%の単量体成分の水溶液を調整した。

この単量体成分の水溶液に過硫酸カリウム1.5gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を除去した。次いで、このフラスコ内の単量体成分の水溶液を上記反応容器に加えて、攪拌することにより分散させた。

バフ仕上げによる表面粗さR_{max}0.7μm^{に調整}する以外は、実施例1と同様の操作をくり返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、付着物がほとんど認められなかった。

実施例3

実施例1において、冷却水用ジャケットに40℃の冷水を流した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、付着物が全く認められなかった。

比較例2

実施例1において、内壁の表面粗さがR_{max}3.5μmの反応容器を用いた他は、実施例1と同様の操作をくり返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所に、多量の付着物が認められた。

次いで、冷却水用ジャケットには20℃の冷水を、加熱用ジャケットには65℃の温水を流して重合反応を開始させ、更に、2時間この状態を保持して重合を完了し、親水性重合体~~懸濁液~~の懸濁液を得、この懸濁液を反応容器から排出して1回の重合操作を終了した。以後、上記と同じ重合操作を連続して繰り返し、合計20回の重合を行なった。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、付着物が全く認められなかった。

比較例1

実施例1において、冷却水用ジャケットに20℃の冷却水を流さなかった以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、多量の付着物が認められた。(第2図参照)

実施例2

実施例1において、反応容器の内壁を#200

実施例4

実施例1において、冷却水用ジャケットに50℃の冷却水を流した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、付着物がわずかに認められた。

比較例3

実施例1において、冷却水用ジャケットに流した20℃の冷却水を、65℃の温水に代える以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復繰り返し接触面に相当する所には、多量の付着物が認められた。

実施例5

実施例4において、内壁を#200バフ仕上げによる表面粗さR_{max}0.7μmに調整した反応容器を用いた他は、実施例4と同様の操作をくり返した。20回の重合終了後、反応容器の内壁の

うちの反復くり返し接触面に相当する所には、付着物が少量認められた。(第3図参照)

実施例 6

実施例 1 で用いた反応容器中にキシレン 10 g および乳化剤としてのソルビタンモノオレート (HLB=4.3) 85 g を仕込み窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を除去した。

一方、別のフラスコ中でアクリルアミド 1500 g をイオン交換水 2250 g に溶解し、単量体濃度 40 重量%の単量体水溶液を調整した後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を除去した。次いでこのフラスコ内の単量体水溶液を上記反応容器に加えて、攪拌下乳化させ重合開始剤である過酸化ベンゾイル 2.2 g をキシレン溶液として加えた。次いで冷却水用ジャケットには 30℃の冷却水を、加熱用ジャケットには 55℃の温水を流して重合反応を開始させ、更に 12 時間この状態を保持して重合を完了し、親水性重合体の乳化液を得、この乳化液を反応容器から排出

して 1 回の重合操作を終了した。以後、上記と同じ重合操作を連続して繰り返し、合計 20 回の重合を行なった。20 回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復くり返し接触面に相当する所には、付着物が全く認められなかった。

比較例 4

実施例 6 において、冷却水用ジャケットに 65℃の温水を流した以外は、実施例 5 と同様の操作を繰り返した。20 回の重合終了後、反応容器の内壁のうちの反復くり返し接触面に相当する所には、多量の付着物が認められた。

以上、実施例 1～6、比較例 1～4 の結果を第 1 表にまとめた。

第 1 表

	内壁の表面粗さ R _{max} (μm)	冷却水用ジャケット 水温 (℃)	加熱水用ジャケット 水温 (℃)	付着物
実施例 1	0.1	20	65	なし
" 2	0.7	20	65	ほとんどなし
" 3	0.1	40	65	なし
" 4	0.1	60	65	わずかにあり
" 5	0.7	60	65	少量あり
" 6	0.1	30	55	なし
比較例 1	0.1	—	65	多量あり
" 2	3.5	20	65	多量あり
" 3	0.1	65	65	多量あり
" 4	0.1	65	55	多量あり

第 1 表から明らかな如く、本発明の製造方法によれば付着物の発生が少なく、親水性重合体回収時の作業性が良好であった。

4. 図面の簡単な説明

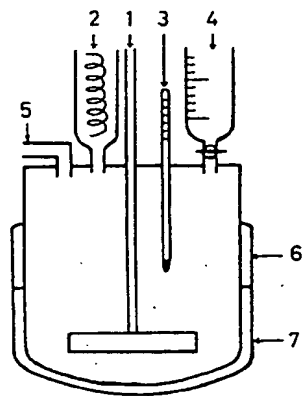
第 1 図は実施例 1 における反応容器の正面図である。

第 2 図は比較例 1 において重合反応を 20 回くり返し行なった後の反応容器内壁の付着物の付着状態を示す図である。

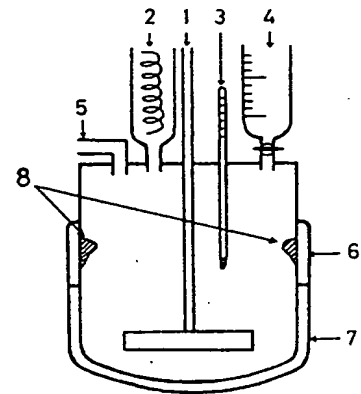
第 3 図は実施例 5 において重合反応を 20 回くり返し行なった後の反応容器内壁の付着物の付着状態を示す図である。

- 1 … 攪拌翼
- 2 … 還流冷却器
- 3 … 温度計
- 4 … 滴下ろうと
- 5 … 窒素ガス導入管
- 6 … 冷却水用ジャケット
- 7 … 加熱水用ジャケット
- 8 … ゲル付着物

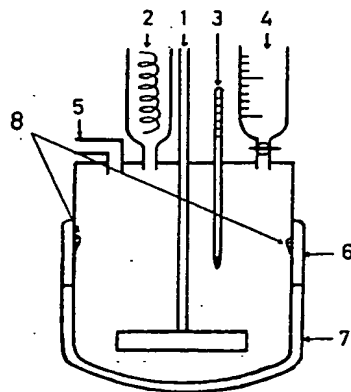
特許出願人 日本触媒化学工業株式会社



第 1 図



第 2 図



第 3 図

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 220/06	MLP	8620-4 J
220/34	MMR	8620-4 J
220/38	MMU	8620-4 J
220/58	MNF B	8620-4 J
	MNG A	8620-4 J
299/02	MRS	7445-4 J